

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25980

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 0 1 M 4/58  
 G 0 1 N 23/20  
 H 0 1 M 4/02  
 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58  
 G 0 1 N 23/20  
 H 0 1 M 4/02  
 10/40

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-187778

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月26日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 山中 厚志

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 葛尾 竜一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 矢島 悦士

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

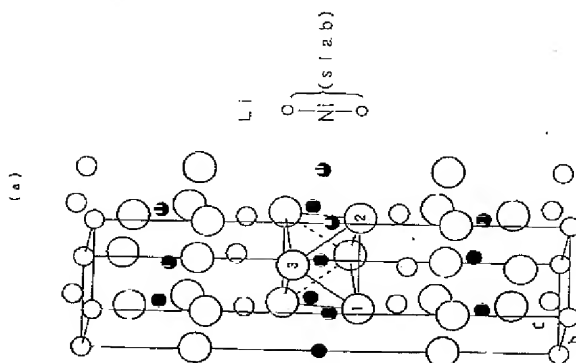
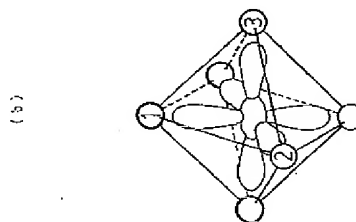
(74) 代理人 弁理士 矢野 正行

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその評価方法

(57) 【要約】

【課題】二次電池のサイクル特性を向上（放電容量を維持）させることが可能なリチウムニッケル複酸化物を提供する。

【解決手段】式： $[Li] 3a [Ni_{1-x-y}Co_xM_y] 3b [O_2] 6c$ で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪みODP= do-o intra/ do-o inter（ただし、do-o intraはa軸とb軸とで作られる面内の酸素原子間距離：do-o interは面外の酸素原子間距離）を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $[Li]_{3a}[Ni_{1-x-y}Co_xM_y]_{3b}[O_2]_{6c}$

ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$

コバルトの添加量  $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$ 、

金属Mの添加量  $y: 0 \leq y \leq 0.15$

また[ ]の添え字はサイトをあらわすものである。  
で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み(ODP=Octahedral Distortion Parameter)

$ODP = d_{o-o \text{ intra}} / d_{o-o \text{ inter}}$

ただし、 $d_{o-o \text{ intra}}$ はa軸とb軸とで作られる面内の酸素原子間距離

$d_{o-o \text{ inter}}$ は面外の酸素原子間距離

を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】  $y=0$ の場合、リートベルト解析により得られるa軸の格子定数が2.863~2.865オングストロームであることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 金属MがMnであり、ODP値が1.060以下であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 金属MがAlであり、ODP値が1.058以下であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】 六方晶型を有し、X線回折によるリートベルト解析結果において、3aサイトの非リチウムイオンの席占有率が2%以下であるリチウムニッケル複酸化物において、c軸格子定数とa軸格子定数の比(c/a)が4.94以上かつ4.96以下であることを特徴とする請求項3または4に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】 リートベルト解析により得られるa軸の格子定数が2.855~2.870オングストロームであることを特徴とする請求項3、4または5記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項7】 請求項1記載の層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標よりa軸とb軸で作られる面内の酸素原子間距離( $d_{o-o, \text{intra}}$ )および3bサイトの金属原子の層を挟んだ面外の酸素原子間距離( $d_{o-o, \text{inter}}$ )を求め、3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み(ODP)により該リチウム複酸化物系活物質の適否を判定することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法。

【請求項8】 請求項7記載の評価方法において、ODP値が1.065以下であれば活物質として適している

判断することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は負極にリチウム、リチウム合金またはカーボンを用いる非水系電解質二次電池の正極活物質に関するものであり、特に正極活物質の改良により電池の高容量化およびサイクル特性の向上(高容量の維持)に関するものである。また、上記正極活物質の評価方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及とともに、高いエネルギー密度を有する小型、軽量で高い容量を持つ二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。合成が比較的簡単なリチウムコバルト複酸化物( $LiCoO_2$ )を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を持つ電池として期待され、実用化が進んでいる。

【0003】しかしながら、原料に高価なコバルト化合物を用いるため、容量当たりの単価はニッケル水素電池の約4倍である等、活物質さらには電池のコストアップの原因となる。従って、適用される用途がかなり限定されている。活物質のコストを下げより安価なリチウム電池の製造が可能となることは、現在普及している携帯機器の軽量、小型化において工業的に大きな意義を持つ。

【0004】リチウム電池の正極活物質の新たな材料としてコバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複酸化物( $LiNiO_2$ )を挙げることができる。このリチウムニッケル複酸化物はリチウムコバルト複酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを示すため、電解液の酸化による分解が問題になりにくいためより高容量が期待でき、開発が盛んに行われている。しかしながら、このリチウムニッケル複酸化物は、化学量論性に優れたものが得られにくく、合成が困難であるとされている。これは、 $Ni^{3+}$ が高温では不安定であり、非化学量論組成 $Li_xNi_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ )をとりやすいためである(例えば、M.G.S.G. Thomas et al, Mat. Res. Bull., 20, 1137(1985))。この問題は、原料として過酸化リチウムや硝酸ニッケル等の反応性に富んだ材料を用いることで回避が可能であるが、取扱が難しく、工業原料としては高価であるため低コスト化の目的を達成することができない。

【0005】さらに、この化学量論性に優れたリチウムニッケル複酸化物においてもサイクル特性に問題があり、この原因としては、 $Li$ イオンがデインターカレートした際にニッケルイオンの共同ヤーンテラー歪により結晶性が低下し、充放電が困難な結晶相に転移してしま

うことが報告されている（例えば、菅野了次、電気化学63、No. 7、778（1995））。

【0006】また、このような活物質の基本的な特性は、実際に電池を試作し容量を測定することで評価されている。活物質の評価としては、サイクル特性に問題があることから1サイクルの充放電試験では不十分であり、数十以上のサイクルを繰り返し、容量の維持率をも評価する必要がある。このため、容量が大きいリチウム二次電池の優れた特性が、活物質の評価試験にはマイナス要因となり、特性評価に長時間を要してしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、二次電池のサイクル特性を向上（放電容量を維持）させることが可能なリチウムニッケル複酸化物を提供することにある。また、活物質の適否を迅速かつ正確に判定できる評価法の提供を課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため、本発明者等は種々研究を進めた結果、粉末X線回折より求めた結晶構造とサイクル特性との間に深い関係があることを見いだした。本活物質の結晶構造を模式的に示すと図1（a）のようになる。

【0009】特に酸を共有する $\text{NiO}_6$ 八面体から形成される $\text{NiO}_2$ 層はスラブと呼ばれるが、(A. Rougier, C. Delmas and A.V. Chadwick, Solid State Commun., 94[2] (1995) 123-127.) このスラブでサンドイッチされた $\text{Li}$ イオンが可逆的に出入りすることで電池の充放電反応が進行し活物質として作用する。したがって、 $\text{NiO}_2$ スラブ構造は電池反応中の活物質の安定性を知る上で大きな指針となると考えた。そこで、上記課題を達成するために種々研究を進めた結果、スラブ中のニッケル $\text{Ni}$ 原子を中心とした図1（b）に示す酸素八面体の構造とサイクル特性との間に深い関係があることを見いだした。図中では正八面体を書いてあるが、実際は酸素1と酸素2の（a軸とb軸で作られる面内）距離と酸素1と酸素3の（面間）距離では長さが異なるため $\text{Li}$ が脱離する前からこの八面体は歪んでいる。この歪みが、ある値をとるとき、充電時と放電時とで結晶構造の変化が小さく、リチウムイオンが出入りしやすいものと推察した。

【0010】その結果、化学量論性に優れたリチウムニッケル複酸化物において電池試験を行うことなく、X線回折リートベルト解析の結果よりニッケル $\text{Ni}$ 原子（3bサイトの金属原子）を中心とした酸素八面体の歪みを求めることで活物質の評価が可能であることがわかった。

【0011】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$   
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$

コバルトの添加量 $x$ ： $0.05 \leq x \leq 0.25$

金属 $\text{M}$ の添加量 $y$ ： $0 \leq y \leq 0.15$

また〔 〕の添え字はサイトをあらわすものである。

【0012】で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP=Octahedral Distortion Parameter）

$\text{ODP} = d_{0-0} \text{ intra} / d_{0-0} \text{ inter}$

ただし、 $d_{0-0} \text{ intra}$ はa軸とb軸で作られる面内の酸素原子間距離、 $d_{0-0} \text{ inter}$ は面外の酸素原子間距離を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0013】また、上記活物質において、リートベルト解析によりえられるa軸の格子定数が2.863~2.865オングストロームであることを特徴とする上記非水系電解質二次電池用正極活物質である。この考えは、サイクル特性向上のために $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ （ $\text{M} = \text{Mn}$ ）を添加する場合にも適用することが可能であり、より高い添加効果を得る指針となる。

【0014】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$   
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.15$ 、

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP値）が1.060以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。さらに、この考えは、サイクル特性向上のために $\text{M} = \text{Al}$ である場合にも適用することが可能であり、より高い添加効果を得る指針となる。

【0015】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$   
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.15$ 、

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP値）が1.058以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0016】また、六方晶型を有し、X線回折によるリートベルト解析結果が3aサイトの非リチウムイオンの席占有率が2%以下である、上記 $\text{M} = \text{Mn}$ または $\text{Al}$ であるリチウムニッケル複酸化物において、c軸格子定数とa軸格子定数の比（ $c/a$ ）が4.94以上かつ4.9%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。さらには、リートベルト解析によりえられるa軸の格子定数が2.855~2.870オングストロームである

ことを特徴とする上記非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】また、本発明は、

式： $[Li]_{3a}[Ni_{1-x-y}Co_xM_y]_{3b}[O_2]_{6c}$   
ただし、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 $Co$ の添加量 $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$ 、金属 $M$ の添加量 $y: 0 \leq y \leq 0.15$

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折によるリートベルト解析結果からえられた原子座標より面内の酸素原子間距離( $d_{o-o}$ , intra)および3bサイトの金属原子の層を挟んだ面外の酸素原子間距離( $d_{o-o}$ , inter)を求め、3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み(ODP)  
 $ODP = d_{o-o} \text{ intra} / d_{o-o} \text{ inter}$

により該リチウム複酸化物系活物質の適否を判定すること特徴とする評価法である。さらに前記ODP値が1.065以下であれば活物質として適していると判断することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】結晶構造、化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析(例えば、R.A. Young, ed., The Rietveld Method, Oxford University Press (1992).)を用いて行うことができ、この解析は、格子定数の他に結晶の完全性(化学量論性)の指標となる各イオンのサイト占有率を求めることができる。

【0019】六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、完全な化学量論組成の場合には3aサイトはLi、3bサイトはNi、6cサイトはOがそれぞれ100%の席占有率を示す。3aサイトのLiイオンの席占有率が98%以上であるようなりチウムニッケル複酸化物は化学量論性に優れていると言える。換言すれば3aサイトへのLiイオン以外の金属イオンの混入率が2%以下であるようなりチウムニッケル複酸化物は化学量論性に優れていると言える。

【0020】3aサイトのLiイオンの席占有率が98%以上であるようなりチウムニッケル複酸化物において、NiO<sub>2</sub>スラブ構造が安定であれば充電時の結晶構造の変化に起因する活物質の変質/分解を抑えることができる。つまり、スラブを形成するニッケルNi原子を中心とする酸素八面体の歪みが少なければ充放電のサイクルを繰り返しても容量劣化の少ない、良好な活物質である。

【0021】電池活物質として考えた場合、Liは脱離、挿入が可能のためLi欠損が生じても結晶の完全性は維持できる。したがって、現実的には3aサイトの非リチウムイオンの混入率をもって化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法と考えられる。

【0022】本発明の活物質は上記りチウムニッケル複酸化物においてNiO<sub>2</sub>スラブ構造中の酸素八面体の歪み(ODP)が1.065以下であり、a軸の格子定数

が2.863~2.865オングストロームである非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0023】また、本発明の活物質は、上記りチウムニッケル複酸化物のニッケルの一部をCoとMn、もしくは、CoとAlで置換したりチウムニッケル複酸化物であって、NiO<sub>2</sub>スラブ構造中の酸素八面体の歪み(ODP)が1.058以下であり、および、a軸の格子定数が2.855~2.870Åであり、c軸格子定数とa軸格子定数の比(c/a)が4.94以上かつ4.96以下である非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0024】

【実施例】

—実施例1—

〔活物質試料の合成〕水酸化リチウム(LiOH・H<sub>2</sub>O:純度99%)及び

式： $(Ni_{1-x-y}Co_xM_y)(OH)_n$

においてx及びyがそれぞれ以下の①乃至⑦に示す値となるように調製したニッケルコバルト共沈水酸化物を、 $\{ \quad / ( \quad + \quad ) \}$ 原子比が各々以下の①乃至⑦に示す所定値となるように秤量し、それらの合計重量3.4kgを混合造粒機(深江工業(株)製;ハイスピードミキサー)を用いて5分間混合し、さらに2%PVA水溶液を430cc加え10分間造粒を行った。次に造粒物を回収した後、100℃で2時間乾燥した後、これをマグネシアセッターを用いて酸素流量3.0リットル/分の雰囲気中、300℃/hの加熱速度で所定温度まで加熱し、15時間保持することにより合成した。

【0025】①実施例1-1 x=0.08、y=0、Li/(Ni+Co)=1.1、合成温度=700℃

②実施例1-2 x=0.16、y=0、Li/(Ni+Co)=1.05、合成温度=680℃

③実施例1-3 x=0.16、y=0、Li/(Ni+Co)=1.05、合成温度=700℃

④実施例1-4 x=0.16、y=0、Li/(Ni+Co)=1.05、合成温度=720℃

⑤比較例1-1 x=0.17、y=0、Li/(Ni+Co)=1.05、合成温度=750℃

⑥比較例1-2 x=0.17、y=0、Li/(Ni+Co)=1.10、合成温度=750℃

⑦比較例1-3 x=0.15、y=0、Li/(Ni+Co)=1.05、合成温度=650℃

【0026】〔X線回折〕理学(株)製X線回折装置(RADrVB)を用いて、各試料のX線回折図形を測定した。測定条件は、CuK $\alpha$ 線(管電圧40kV、管電流150mA)によりサンプリング幅0.02°、走査速度4.00°/minで、スリットをそれぞれ発散1.00°、散乱1.00°、受光0.3mmとした。

【0027】X線回折図形をリートベルト解析プログラムXReitanを用いてR3mの結晶モデルに基づき解析を行った。例として実施例1-1の場合の得られた原子座標位

置を表1に示す。  
【0028】

【表1】

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99071	0	0	0
Ni	3a	0.00929	0	0	0
Li	3b	0.01182	0	0	0.5
Ni	3b	0.82019	0	0	0.5
Co	3b	0.16799	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24207

【0029】また八面体の歪みODPは次の数式に基づいて求めた。

【数1】

$$ODP = d_{0-0, intra} / d_{0-0, inter}$$

$$\text{ただし、} d_{0-0, intra} = a$$

$$d_{0-0, inter} =$$

$$\sqrt{(a^2/3) + [(c/6) - 2c(0.25 - Z)]^2}$$

ここでZは、リートベルト解析により求めた酸素原子のX座標位置を示し、その値は表1のZ欄に示されている。表1中、X欄及びY欄は同じくX座標及びY座標の位置を示す。a及びcはそれぞれa軸及びc軸の格子定数である。

【0030】3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPをまとめて表2に示す。実施例1-2、3、比較例1-3も同様に酸素座標原子位置を求め、3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPを求めた。結果をまとめて表2に示す。

【0031】「電池試験」得られた活物質を用いて以下のように電池を作製し、充放電容量を測定した。活物質粉末85wt%にアセチレンブラック6wt%およびPVDF（ポリホビニリデン）9wt%を混合し、NMP（N-メチルピロリドン）を加えペースト化した。これをアルミ製のエキスパンドメタルメッシュに乾燥後の活物質重

量が0.07g/cm<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥する。さらに120℃で真空乾燥を行い、正極とした。負極としてLiメタルを、電解液には1MのLiPF<sub>6</sub>を支持塩とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合溶液を用いた。図2に示すビーカー電池にAr雰囲気グローブボックス中で組み立てる。なお、作製した電池は10時間程放置し、開路電圧（OCV）が安定した後、正極に対する電流密度を1.0mA/cm<sup>2</sup>とし、カットオフ4.3-3.0Vで充放電試験を行った。結果を表2に示す。ただし容量維持率（%）は、100×（100回目の放電容量）／（1回目の放電容量）である。

【0032】

【表2】

試料	3aサイト混入率(%)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	ODP	1回目放電容量(mAh/g)	容量維持率(%)
実施例1-1	0.63	2.8696	14.1673	1.060	188.2	97.5
1-2	0.93	2.8638	14.1531	1.055	191.4	97.9
1-3	0.79	2.8649	14.1592	1.058	189.0	98.9
1-4	0.99	2.8645	14.1581	1.060	192.3	98.3
比較例1-1	1.70	2.8676	14.1631	1.071	185.5	93.7
1-2	0.82	2.8666	14.1803	1.070	189.4	93.8
1-3	1.63	2.8626	14.1519	1.068	187.3	94.5

表2にあるように活物質の3aサイトの非Liイオン混

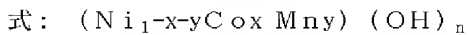
入率が2%以下であり、ODPの値が1.065以下の

範囲であるとき、放電容量が高く、かつ容量維持率の高い性能を有する電池が得られることがわかる。

【0033】また本実施例における電池は、Li金属を負極とする電池であったが、本発明の活物質の使用がこれに限定されるものではなく、負極には電池反応によりLiが可逆的にインターカレートが可能なカーボンファイバー、グラファイト等のカーボンも用いることができる。

#### 【0034】－実施例2－

〔活物質試料の合成〕原料粉末として実施例1で用いたニッケルコバルト共沈水酸化物に代えて、



においてx及びyがそれぞれ以下の①乃至⑦に示す値となるように調製したニッケルコバルトマンガン共沈水酸化物を用いた以外は、実施例1と同様に合成した。

【0035】①実施例2-1 x=0.16、y=0.04、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=700℃

②実施例2-2 x=0.10、y=0.10、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=700℃

③実施例2-3 x=0.15、y=0.10、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=700℃

④実施例2-4 x=0.20、y=0.05、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=700℃

⑤比較例2-1 x=0、y=0.20、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=700℃

⑥比較例2-2 x=0.16、y=0.04、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=780℃

⑦比較例2-3 x=0.10、y=0.10、Li/(Ni+Co+Mn)=1.0、合成温度=650℃

【0036】〔X線回折〕実施例1と同様に、活物質試料のX線回折図形を測定し解析を行った。実施例2-1における得られた原子座標位置を表3に示す。この解析では、3aサイトの混入金属イオンをニッケルイオンだけとしたが、コバルト、マンガンおよびニッケルの3つのイオンが混入した場合でも同様な解析結果を得ることができ、結晶の歪みを調べるためには誤差は生じない。

#### 【0037】

【表3】

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.98952	0	0	0
Ni	3a	0.01048	0	0	0
Li	3b	0.00551	0	0	0.5
Ni	3b	0.78559	0	0	0.5
Co	3b	0.14971	0	0	0.5
Mn	3b	0.05973	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24267

【0038】また八面体の歪みODPは、実施例1と同様に求めた。3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPをまとめて表4に示す。なお、格子定数はリートベルト解析による結果を用いたが、c/aを求めるためには通常の格子定数測定による値を用いても評価は可能である。

【0039】〔電池試験〕得られた活物質を用いて、実施例1と同様に電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表4に示す。

#### 【0040】

【表4】

試料	3aサイト混入率(%)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	c/a	ODP	1回目放電量(mAh/g)	容量維持率(%)
実施例2-1	1.05	2.8652	14.1614	4.943	1.055	192.5	97.3
2-2	1.27	2.8696	14.1796	4.941	1.058	193.3	97.5
2-3	1.52	2.8671	14.1749	4.944	1.052	191.6	98.1
2-4	0.89	2.8653	14.1622	4.943	1.055	189.6	98.4
比較例2-1	1.75	2.8806	14.1966	4.928	1.065	179.1	93.8
2-2	1.26	2.8657	14.1693	4.944	1.072	188.4	91.6
2-3	1.01	2.8695	14.1839	4.943	1.068	192.7	91.3

【0041】以上のようにニッケルの一部をCoおよびMnで置換し、ODPを1.060以下に制御した本発明リチウムニッケル複酸化物は、リチウム二次電池の活物質として用いた場合、放電容量が高く、かつ容量維持

率の高い性能を有する電池が得られることがわかる。これに対して、比較例が示すように単にCoやMnを添加しただけでは結晶性が低下するため、サイクル特性の向上は得ることができない。

## 【0042】－実施例3－

〔活物質試料の合成〕原料粉末として実施例1で用いたニッケルコバルト共沈水酸化物に代えて、

式： $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)(\text{OH})_n$

においてx及びyがそれぞれ以下の①乃至⑦に示す値となるように調製したニッケルコバルトアルミニウム共沈水酸化物を用いた以外は、実施例1と同様に合成した。合成温度はどれも700℃とした。

【0043】①実施例3-1 x=0.16、y=0.03、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

②実施例3-2 x=0.11、y=0.03、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

③実施例3-3 x=0.15、y=0.10、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

④実施例3-4 x=0.10、y=0.10、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

⑤比較例3-1 x=0.10、y=0.16、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

⑥比較例3-2 x=0.04、y=0.28、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

⑦比較例3-3 x=0、y=0.16、Li/(Ni+Co+Al)=1.0

【0044】〔X線回折〕実施例1と同様に活物質試料のX線回折図形を測定し解析を行った。実施例3-1における得られた原子座標位置を例として表5に示す。この解析では、3aサイトの混入金属イオンをニッケルイオンだけとしたが、アルミ、コバルトおよびニッケルの

3つのイオンが混入した場合でも同様な解析結果を得ることができ、結晶の歪みを調べるためには誤差は生じない。

## 【0045】

【表5】

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99274	0	0	0
Ni	3a	0.00726	0	0	0
Li	3b	0.01342	0	0	0.5
Ni	3b	0.77913	0	0	0.5
Co	3b	0.15785	0	0	0.5
Al	3b	0.04960	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24268

【0046】また、実施例1と同様に八面体の歪みODPを求めた。3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPをまとめて表6に示す。なお、格子定数はリートベルト解析による結果を用いたが、c/aを求めるためには通常の格子定数測定による値を用いても評価は可能である。

【0047】〔電池試験〕得られた活物質を用いて、実施例1と同様に充放電容量を測定した。結果を表6に示す。

## 【0048】

【表6】

試料	3aサイト混入率(%)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	c/a	ODP	1回充放電容量mAh/g	容量維持率(%)
実施例3-1	0.73	2.8627	14.1700	4.950	1.054	189.6	98.4
3-2	1.81	2.8630	14.1764	4.952	1.056	194.1	97.5
3-3	1.55	2.8614	14.1678	4.951	1.053	191.3	97.7
3-4	1.61	2.8673	14.1720	4.942	1.053	188.9	98.3
比較例3-1	2.91	2.8580	14.2851	4.963	1.060	175.2	95.5
3-2	1.82	2.8501	14.1927	4.980	1.060	171.3	97.2
3-3	1.97	2.8634	14.2027	4.960	1.063	159.7	98.1

【0049】以上のようにニッケルの一部をCo及びAlで置換し、ODPを1.058以下に制御した本発明リチウムニッケル複酸化物は、リチウム二次電池の活物質として用いた場合、放電容量が高く、かつ容量維持率の高い性能を有する電池が得られることがわかる。これに対して、比較例が示すように単にCo及びAlを添加しただけでは、電池のサイクル特性は向上するものの容量が低下してしまう。

## 【0050】

【発明の効果】本発明によるリチウムコバルト複酸化物を非水系二次電池の正極活物質として用いることで、容量維持率の優れた二次電池が作製できるという効果があ

り、本発明の評価の方法によれば、簡便かつ確実に非水系二次電池用正極活物質の特性を測定することが可能である。よって、本発明の活物質およびその評価方法を用い、活物質を評価し、それに基づき電池を組み立てれば容易に高性能のリチウム二次電池を得ることが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

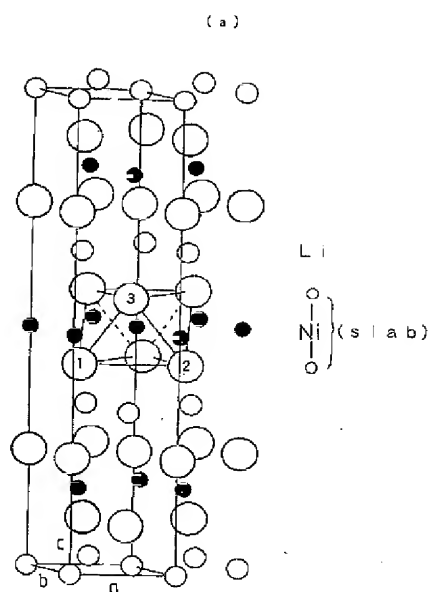
【図1】リチウムニッケル複酸化物の結晶構造を模式的に示したもので、(a)はその全体図、(b)はそのNiO<sub>2</sub>スラブ中の酸素八面体の拡大図である。

【図2】充放電容量の試験に用いたビーカー型電池の縦断面図である。

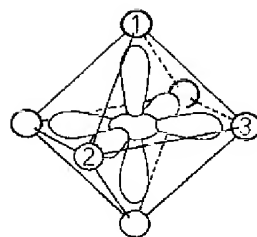
## 【符号の説明】

1. ビーカー
2. 電解液
3. テフロン栓
4. 正極
5. 対極 (Li 金属)
6. 参照極 (Li 金属)

【図1】



(b)



【図2】

